

# TRANSPARENT SUBSTRATE AND PRODUCTION THEREOF

Publication number: JP8238710 (A)

Publication date: 1998-09-17

Inventor(s): FUJITSUPU MAKAAU; ORIBIE GIZERAN; BERONIKU  
RONDOO +

Applicant(s): SAINT GOBAIN VITRAGE +

- International: B32B15/04; B32B17/06; B32B33/00; B32B7/02; B32B9/00;  
C03C17/36; C23C14/06; G02B1/11; (IPC1-7): B32B15/04;  
B32B17/06; B32B33/00; B32B7/02; B32B9/00; C23C14/06

- European: C03C17/36; C03C17/36B32; C03C17/36B33; C03C17/36B34;  
C03C17/36B35; C03C17/36B35L; C03C17/36B35M;  
G02B1/11D2M

Application number: JP19950335241 19951222

Priority number(s): FR19940015566 19941223

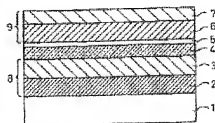
Also published as:

JP4018168 (B2)  
EP0718250 (A2)  
EP0718250 (A3)  
EP0718250 (B1)  
US5935702 (A)  
FR2728559 (A1)  
ES2203633 (T3)  
ES2351854 (T3)  
EP1382583 (A2)  
EP1382583 (A3)  
EP1382583 (B1)  
DE69531281 (T2)  
AT245132 (T)  
AT479637 (T)

<< less

Abstract of JP 8238710 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a new type transparent substrate, in particular, a glass substrate coated with a laminate of thin layers having at least one metal layer having properties in the infrared range. **SOLUTION:** This substrate 1 has a metal layer 4 having properties in the infrared region, a first coating 8 comprising a dielectric material provided under the metal layer 4, a second coating 9 comprising a dielectric material provided on the metal layer 4 and a protective metal layer 5 provided just above the layer 4 in a contact state. The second coating 9 contains at least one barrier layer 7 to the diffusion of oxygen with a thickness of at least 10 nm comprising a component selected from a silicon compd. such as SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>x</sub> Cy, SiO<sub>x</sub> Ny or Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, nitride like AlN and carbide such as SiC, TiC, CrC or TaC and the layer 4 is in direct contact with the dielectric coating thereunder.



Data supplied from the espacenet database — Worldwide

特開平8-238710

(43) 公開日 平成8年(1996)9月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 7/02	1 0 3		B 3 2 B 7/02	1 0 3
9/00			9/00	A
15/04			15/04	B
17/06			17/06	
33/00			33/00	

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-335241

(22) 出願日 平成7年(1995)12月22日

(31) 優先権主張番号 9 4 1 5 5 6 6

(32) 優先日 1994年12月23日

(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 590001119

サンゴバン ビトラージュ

フランス国, 92400 クールボワ, アベ

ニュ ダルザス, 18, レ ミロワール

(72) 発明者 フィリップ マカール

フランス国, エフ-92600 アスニエール,

ピラ ダブース, 3

(72) 発明者 オリビエ ギゼラン

フランス国, エフ-75017 バリ, アブニ

ュ ドゥ ビリエル, 3

(72) 発明者 ペロニク ロンドー

フランス国, エフ-93700 ドランシー,

アレ デ ベンガル, 3

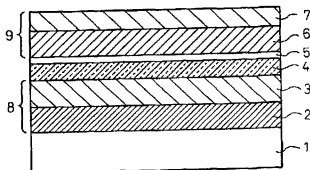
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

## (54) 【発明の名称】 透明基材及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 赤外領域の特性を持つ少なくとも一つの金属層を有する薄い層の積重体で被覆された、新しいタイプの、特にガラスの基材を提供する。

【解決手段】 この基材 1 は、赤外領域における特性を有する金属層 4 と、この層 4 の下にある誘電材料の第一のコーティング 8 及びこの層 4 の上にある誘電材料の第二のコーティング 9 と、当該層 4 の直ぐ上であってこれと接触する保護金属層 5 とを有し、第二のコーティング 9 が、厚さが少なくとも 10 nm の、ケイ素化合物  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{Cy}$ 、 $\text{SiO}_x\text{Ny}$  と、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  又は  $\text{AlN}$  のような窒化物と、 $\text{SiC}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{CrC}$ 、 $\text{Tac}$  のような炭化物とから選ばれた、酸素の拡散に対する少なくとも一つのバリア層 7 を含み、そして上記の層 4 は下にある誘電性コーティングと直接接触している。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 赤外領域における特性を有する、特に低輻射率を有する少なくとも一つの金属層(4)と、一方(8)はの赤外領域の特性を有する層の下に位置しそして他方(9)は当該層の上に位置する、誘電材料に基づく二つのコーティングと、当該赤外領域の特性を有する層の直ぐ下であってこれと接触する保護金属層(5)とを有する、薄い層の積重体を備えてなる透明な、特にガラスの、基材であって、当該基材が強化又は曲げ加工の類の熱処理にかけられる場合において当該積重体の特性、特に光学的及び熱的特性の変化を防ぐために、第一に、誘電材料を基礎材料とする第二のコーティング(9)が、厚さが少なくとも10nm、好ましくは少なくとも20nmの、ケイ素化合物 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{C}_y$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ と、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 又は $\text{AlN}$ のような窒化物と、 $\text{SiC}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{CrC}$ 、 $\text{TaC}$ のような炭化物とから選ばれた、酸素の拡散に対するバリア層含み、そして第二に、上記の赤外領域の特性を持つ層が下にある誘電性コーティングと直接接触していることを特徴とする透明基材。

【請求項2】 前記酸素の拡散に対するバリア層が、前記層の積重体が当該基材に高い光透過率及び低い輻射率の特性を与えるために設計される場合にケイ素化合物又は窒化物から構成された基礎材料を有することを特徴とする、請求項1記載の基材。

【請求項3】 前記酸素の拡散に対するバリア層が、前記層の積重体が当該基材に光透過率の低下した太陽光遮蔽(anti-solar)特性を与えるために設計される場合に炭化物を基礎材料としていることを特徴とする、請求項1記載の基材。

【請求項4】 前記赤外領域の特性を有する層(4)が銀を基礎材料としていることを特徴とする、請求項1から3までのいずれか一つに記載の基材。

【請求項5】 前記赤外領域の特性を有する層(4)が、それに低輻射率特性を与えるために7~13nmの厚さ、特に9~12nmの厚さであり、あるいはそれに太陽光遮蔽特性を与えるために最高で20~25nmの厚さであることを特徴とする、請求項1から4までのいずれか一つに記載の基材。

【請求項6】 上にある前記保護層(5)が、ニオブNb、タンタルTa、チタンTi、クロムCrもしくはニッケルNiから選ばれた金属、又はそれらの金属のうちの少なくとも2種のものの合金、特にニオブとタンタルの合金Nb/Ta、ニオブとクロムの合金Nb/Cr、タンタルとクロムの合金Ta/Cr、もしくはニッケルとクロムの合金Ni/Cr、を基礎材料としており、且つ、最高で2nm、特に0.5~1.5nmの厚さ、あるいは最高で8~10nmまでの厚さを持つことを特徴とする、請求項1から5までのいずれか一つに記載の基材。

【請求項7】 前記誘電材料に基づく第二のコーティング(9)の全体の幾何学的厚さが30~60nm、特に35~45nmであることを特徴とする、請求項1から6までのいずれか一つに記載の基材。

【請求項8】 前記赤外領域の特性を有する層の下にある誘電材料の基礎コーティング(8)が、前記赤外領域の特性を有する層(4)と接触した酸化亜鉛を基礎材料とするプライマ層(3)を有することを特徴とする、請求項1から7までのいずれか一つに記載の基材。

10 【請求項9】 下にある前記プライマ層(3)の幾何学的な厚さが5~50nm、特に15~30nmであることを特徴とする、請求項8記載の基材。

【請求項10】 前記赤外領域の特性を有する層(4)の上にある誘電材料を基礎材料とするコーティング(9)が、バリア層(7)、特に窒化ケイ素を基礎材料としあるいは窒化アルミニウムを基礎材料とするものを、高温で構造的な変化を受けにくい層であって且つ金属酸化物種の、特に酸化亜鉛の層である少なくとも一つの誘電材料層とともに有することを特徴とする、請求項1から9までのいずれか一つに記載の基材。

20 【請求項11】 前記積重体が、 $\text{Glass}/\text{Si}_3\text{N}_4$ もしくは $\text{AlN}/\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Nb}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 、又は $\text{Glass}/\text{SiO}_2$ もしくは $\text{SiO}_x\text{C}_y/\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Nb}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$ もしくは $\text{AlN}$ 、又は $\text{Glass}/\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Nb}$ もしくは $\text{NiCr}/\text{Si}_3\text{N}_4$ もしくは $\text{AlN}$ からなることを特徴とする、請求項1から10までのいずれか一つに記載の基材。

30 【請求項12】 二重グレーティングで取り付けられた場合の輻射率 $\epsilon$ が最高で0.07、特に最高で0.06であり、光の透過率 $T_L$ が少なくとも75~80%であることを特徴とする、請求項1から11までのいずれか一つに記載の基材。

【請求項13】 特に最高で640℃までの、曲げ加工又は強化の類の熱処理後の光の透過率 $T_L$ の変動が最大で2%、輻射率 $\epsilon$ の変動が最大で0.01であることを特徴とする、請求項1から12までのいずれか一つに記載の基材。

40 【請求項14】 請求項1から13までのいずれか一つに記載の基材を少なくとも1枚取り入れていることを特徴とする、多重の、特に二重の、低輻射率又は太陽光遮蔽グレーティング。

【請求項15】 請求項1から13までのいずれか一つに記載の基材を少なくとも1枚取り入れていること、そして太陽光遮蔽用であるか、あるいは加熱用の場合には前記金属層(4)のための母線を有することを特徴とする積層ガラス。

50 【請求項16】 ケイ素の窒化物又は炭化物を基礎材料とする少なくとも一つのバリア層(6)と金属層(4)を陰極スパッタリング、特に磁場に支援される陰極スパッタリングによる堆積技術により堆積させることを特徴

とする、請求項 1 から 13 までのいずれか一つに記載の基材の製造方法。

【請求項 17】  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiOC}$ 、 $\text{SiON}$  又は炭化物を基礎材料とする前記バリヤ層のうちの少なくとも一つをプラズマ CVD 技術により堆積させることを特徴とする、請求項 1 から 13 までのいずれか一つに記載の基材の製造方法。

【請求項 18】 前記第一のコーティングの前記バリヤ層 (2) が  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiOC}$ 、 $\text{SiON}$  の層である場合に、これを切断前のフロートガラスの帯の上に周囲圧力での熱分解により、特に連続的に堆積させることを特徴とする、請求項 1 から 13 までのいずれか一つに記載の基材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、太陽放射線又は長波長の赤外線に作用するのを可能にする少なくとも一つの金属層を有する薄い層の積重体で被覆された、特にガラスの、透明基材に関する。

【0002】 本発明はまた、そのような基材を、以下において「機能性」グレーズングと呼ぶ断熱用の及び/又は太陽光線から保護するグレーズング (glazing) を製造するために使用することに関する。このグレーズングは、太陽光線がガラス表面を横切って部屋の中や車室内に入ることに伴う空調の量を減らし及び/又はその結果として生じる過度の過熱を減らすように、建物とか、あるいは輸送機関に、等しく供することができる。

【0003】

【従来の技術】 熱的特性を備え、特に低輻射率を有する透明基材を提供するための薄い層の積重体の一つ知られたタイプは、金属酸化物種の誘電材料の二つのコーティングの間に配置された金属層、特に銀の層、により主として形成される。それは一般には、磁場により支援される陰極スパッタリングを使用し真空を利用して実施される連続の堆積 (deposition) により製造される。銀層の両側には二つの非常に薄い金属層を設けることもでき、下にある層は、酸素の存在下での反応性スパッタリングにより銀層を覆って酸化物層が堆積される場合に銀層が酸化するのを避けるようにするための保護又は「犠牲」層としてのものである。

【0004】 銀層が最終のグレーズングの熱的な太陽光遮蔽 (anti-solar) 及び/又は低輻射率性能を本質的に決定する場合には、誘電材料の層がいくつかの役割を果たす。と言うのは、それらはまず第一に干渉式にガラスの光学的特性に作用するからである。それらはまた、銀層を化学的に及び/又は機械的な損傷から保護する。例えば、フランス特許第 2641271 号明細書には、誘電材料の二つのコーティングの間に銀層が挿入される積重体が記載されており、これらのコーティングのおおのしは金属酸化物の複数の層から形成される。銀層の下にあ

るコーティングはスズ酸化物の層に重ねられた酸化物の層から形成され、銀層に隣合う層は酸化亜鉛の層であって、この特許明細書によれば、特に銀層を酸素による攻撃を受けにくくすることにより、銀層を保護する効果を有する。他方において、ほとんど耐性がない酸化亜鉛はそれが厚過ぎると積重体の集成体全体を危険にさらすであらうから、酸化亜鉛層の厚さは薄い。銀層を取り囲む誘電材料の層はこのようにしてそれを攻撃から保護し、そしてそれらは、ヨーロッパ特許出願公開第 0611213 号明細書に記載されたように、その下塗り又は潤滑を向上させるためにその品質を最適化することもできる。

【0005】 現在、固有の特性、特に美的特性 (湾曲させてもよい) を持ち、機械的特性 (より耐性にすることができる) を持ち、あるいは安全ガラス (破壊したときに傷つけない) のための、やはり基材を有する低輻射率又は太陽光遮蔽機能性グレーズングが益々必要とされている。

【0006】 これは、ガラス基材を、曲げ、徐冷又は強化 (tempering) のための既知の熱処理にかけざることを必要とする。用心もなくあるいは薄い層を適合させることもなしにこれを既知の積重コーティングで行うと、銀層を不可逆的に劣化させてそれらの熱的性質を完全に低下させやすく、そしていくつかの理由から、すなわち加熱の影響のために、銀層はそれを覆う層を横切る雰囲気中の酸素の拡散によって酸化する。それはまた、下にある層を横切るガラスの酸素の拡散によっても酸化する。最後に、それは下にある層を横切ってガラスから移動してくるナトリウム  $\text{Na}^+$  タイプのアルカリイオンとの接触で甚だしく変化させられることもある。酸素又はアルカリイオンの拡散は、加熱の影響で引き起こされる酸化物層自体の劣化又は構造的変化によって促進あるいは増幅されかねない。

【0007】 第一の解決策は、銀層のどちらの側でも、前述の薄い層の厚さを非常に有意に増加させることである。十分厚くなれば、それらは効果的に「スクリーニング」して銀層を保護することができる。積重体の熱的性質を、特にその輻射率に関して、実用上変更しないで維持するようにし、他方において光学的特性を変えなければ、二つの金属層は主として銀層に「代わって」酸化されて、それらは光の透過率  $T_t$  を特に大きく増大させる。

【0008】  $T_t$  の値が 80% より大きい低輻射率の強化グレーズングを、層を堆積後に得ることもできるが、それは強化前のこの値よりも明らかに低かった。ヨーロッパ特許出願公開第 0506507 号明細書に、スズの層とニッケルクロムクロムの層との間に一つの銀層が配置された「強化可能な (temperable)」積重体が記載されていることにも注目することができる。しかし、それを強化しても、そのような積重体で被覆されたガラ

スはそれまではむしろそのまま使用されない「半最終」製品と見なされていた。と言うのは、約60~70%というその光透過率の値は、低輻射率の非常に透明なグレンジングについての現在の市場にはほとんど適合しなかったからである。

【0009】結果として生じる不都合は、一つは非強化ガラスのためのものであり、そして他方は、特に生産用の在庫の管理のために、研究及び開発の必要条件の点から複雑でもある強化され又は曲げられるべきガラスのためのものである。低輻射率層及び/又は太陽光遮蔽層を有する二つのタイプの積重体を開発し、且つ同時に製造することが絶対的に必要なことである。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、この不都合を軽減して、光学的及び熱的に働き且つこれらの性能を保持する薄い層を有し、そしてその支持基材をその後、強化又は曲げ加工のために熱処理にかけてもよくあるいはいかなくてもよい低輻射率の及び/又は太陽光遮蔽特性を備えた、新しいタイプの積重体を製造しようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明による、特にガラスの、透明基材は、赤外領域における特性を有する、特に低輻射率を有する少なくとも一つの層と、一方はこの赤外領域の特性を有する層の上に位置しそして他方は当該層の上に位置する、誘電材料に基づく二つのコーティングと、当該赤外領域の特性を有する層の直ぐ下においてこれと接触する保護金属層とを有する、薄い金属層の積重体を備えてなるものであって、当該基材が曲げ又は強化のための熱処理にかけられる場合において当該積重体の特性、特に光学的及び熱的特性の変化を防ぐために、第一に、第二のコーティングが、厚さが少なくとも10nm、好ましくは少なくとも20nmの、ケイ素化合物SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>x</sub>、Cy、SiO<sub>x</sub>Nyと、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>又はAlNのような窒化物と、SiC、TiC、CrC、TaCのような炭化物とから選ばれた酸素の拡散に対するバリア層を備えた、誘電材料を基礎材料としており、第二に、上記の赤外領域の特性を持つ層が下にある誘電性コーティングと直接接している。

【0012】酸素の拡散に対するバリア層により保たれる各材料の具体的な利点は、下記において詳しく示される。一方、ここではそれらを二つのカテゴリーに分類することができる。ケイ素と窒素の化合物は、主として透明な材料であり、従って光の透過率に関して層の積重体を不利にしない。それゆえ、低輻射率の透明度の高いタイプの機能性層を有するガラスのためには、バリア層をそれらから選ぶのが有利である。それに対して、炭化物は、光の透過率を低下させる傾向のある比較的吸收性の材料である。従って、どちらかと言えばガラスが光の透過率が低下した太陽光遮蔽タイプの機能性ガラスとして

求められる場合に、バリア層を提供する。

【0013】更に、本発明による積重体の構成は、赤外領域の特性を有する層をガラス上に配置される誘電材料を基にしたコーティング自体から何らかの金属層によって分離しなくてもよくする。実際において、そのような層が存在する場合には、それは何らかの熱処理の前は吸収性である。そのような処理では、酸化物が少なくなると部分的に増加し、そしてその透過率が増加して、その熱処理の前と後とで積重体の光学的特性に顕著な違いが生じる。

【0014】これは非常に有利な技術的成果であるが、しかしそれは予期されるものでない。実際問題として、今までは、「強化」し又は「曲げる」ことができる低輻射率層を有する積重体を製造しようとする場合には、機能性層の各面と直接接した比較の「厚い」金属層を設けることが不可欠と考えられていて、これらの層が機能性層に「代わって」それを酸化から保護していた。

【0015】本発明により、保護金属層と酸素の拡散に対するバリア層とが存在し、これらが両方とも赤外領域の特性を持つ層の上にあることが、積重体の特性を変更することなく、且つそれらのおかげで、その「強化加工性」又は「曲げ加工性」を保証するのに十分なことである、ということが分かった。機能性層は、少なくともその面のうちの片方で金属酸化物層と直接接触したとしても、高温で損傷を受けない。

【0016】これに反して、酸化物との直接の接触は、高温での機能性層の酸化をこの層の構成成分の酸素の拡散により引き起こす、と信じることができた。

【0017】「強化可能な (temperable)」積重体は、本発明の一面面により次に掲げるタイプのもの、すなわち1又は2以上の酸化物/銀/M/1又は2以上の酸化物のバリア層から構成することもできる。上記のM層は、下記において説明するように、層の堆積 (付着) を反応性スパッタリングで行う場合に単に標準の保護層として必要であることを示すことができる金属の非常に薄い層であり、このM層より上の1又は2以上の酸化物の層は随意的ものである。

【0018】この構成から、機能性層、特に銀の層の下の又はバリア層と機能性層との間の層の種類と数に関し

ての全ての態様が、間違いなく可能になる。

【0019】次に、バリア層の性質を選ぶことを説明する。窒化ケイ素と窒化アルミニウムは、種々の基準について、最終的に非常に重要な二つの条件を満たす本発明の目的に関して、特に有利であることが分かり、それらは高温でも酸素の拡散を阻止するのに適合する。機能性層の上の十分な量が、たとえ堆積 (付着) の後に基材が曲げられあるいは強化されるとしても、バリアとして働いてその一体性を保証する。このとき、それらは酸化剤物質による攻撃に対して非常に鈍く、これは強化又は曲げ加工中にそれらがどのような化学的変化 (酸化の類

の)も著しい構造的変化も被らないことを示す。従ってそれらは、強化又は曲げ加工時に、特に光透過率のレベルに関して、ほとんどどのような光学的変化も生じさせない。

【0020】その上、低放射率タイプの積重体でそれらを使用することは、それを製造するのにどのような特別の問題も伴わない。特にそれらは今までに使用されている大抵の金属酸化物、例えば亜鉛、スズ、タンタル及びニオブの酸化物の如きものに近い屈折率を持つため、そのような積重体のおおの「標準の」層の厚さを何らかの特別なやり方で再調整する必要がある。それらはこのタイプの金属酸化物と取り替えることができ、あるいは下記に記載する一定のタイプの酸化物と組み合わせることができる。(実際のところ、窒化ケイ素  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の屈折率は約 2.1、窒化アルミニウムの屈折率は約 2 である。)

【0021】窒化ケイ素は、好ましくは、できるだけ緻密且つ純粋である。層の集成体を真空中下の陰極スパッタリング技術により堆積させることが好まれる場合には、 $\text{N}_2$  の存在下でのケイ素のターゲット領域からの反応性スパッタリングにより窒化ケイ素を堆積させることを選ぶのが有利であろう。この場合には、ターゲット領域の導電性を向上させるために、ホウ素のようなドーパントを加えることが必要かもしれない。このように、本発明による窒化ケイ素の層はいくらかの、好ましくはケイ素と対比して最高で 2 原子%の割合の、ホウ素を含有してもよい。この明細書の以下において、「窒化ケイ素」という用語は純粋な  $\text{Si}_3\text{N}_4$  だけでなく、ドーパント種の不純物を含有している  $\text{Si}_3\text{N}_4$  をも指すものである。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  層の堆積(付着)は、米国特許第 5288527 号明細書に記載されたような、プラズマ CVD タイプの技術により行うことができる(CVD は「化学気相成長(Chemical Vapor Deposition)」を意味する)。

【0022】有利には、堆積(付着)条件も、窒化ケイ素が理論密度に近い密度、好ましくは理論密度の少なくとも 80% の密度を持つように調節される。高い密度は、たとえ比較的厚さの薄い窒化ケイ素の層を使用するとしても、酸素に対して最適なバリア効果を保証する。これは、やはり好ましくは  $\text{N}_2$  の存在下でのアルミニウムのターゲット領域からの真空中下の反応性陰極スパッタリング技術により得られる、アルミニウムの窒化物を選ぶ場合について言えることである。

【0023】酸化窒素を、より詳しく言えばガラスと接触する第一の誘電性コーティングのバリア層を形成するために選ぶことは、有利な態様である。実際のところ、それは、窒化ケイ素と同様に、酸素及びアルカリの拡散に対する有効なバリアを形成する材料に關係する。しかしながら、更に、それは積重体のガラス支持基材の屈折率に非常に近い約 1.4-5 の屈折率を有する。好ましい

配置である、ガラス上に直接堆積(付着)させた酸化ケイ素層の場合には、この層は、積重体の層の光学的特性が集成体において基材に与えるものにほとんど「関与」しない。この場合、それには、バリア層としての有効性を保証し且つその上に既知の金属酸化物に基づきそして所望の光学的役割を果たす既知の厚さの誘電材料の層を、下記において説明するようにこれらの酸化物が積重体の光学的特徴にとって十分に影響力のある構造的変化を引き起こされて劣化することなく非常に高い温度に耐えることができることを条件として、重ねるのに十分な 10 nm 又はそれ以上の厚さのみを与えることができる。

【0024】誘電材料を基にした第一のコーティングについて窒化ケイ素又は窒化アルミニウムを基にした層ではなくて酸化ケイ素を基にした層を選ぶ場合には、そのような層も、ドーパされたケイ素のターゲット領域からの陰極スパッタリングにより、しかしながらこの時には酸素の存在下で、得ることができる。ドーパントは、詳しく言えばホウ素あるいはアルミニウムである。この酸化物に基づく層も、少量の、詳しく言えばケイ素に対比して最高で 2 原子%の割合の、ホウ素又はアルミニウムを含むことができる。窒化物について先に述べたように、「酸化ケイ素に基づく」という用語は、本発明のこの範囲においてはやはりホウ素あるいはアルミニウムのような「ドーパント」タイプの不純物を含有している酸化物を意味する。

【0025】高周波(RF)での真空中下のスパッタリングによる堆積(付着)を使用することができる。 $\text{SiO}_2$  層は、陰極スパッタリング以外の技術で、特に適当なケイ素前駆物質からのプラズマ CVD により又は周囲圧力下での気相熱分解により、堆積(付着)させることもできる。積重体の第一の層が重要である場合には、特にテトラエチルオルトシリケート  $\text{TEOS}$  種の前駆物質を利用して、フロートガラスの帯の上にそれを直接、連続して堆積させることを選ぶことができる。同じ手法によって、 $\text{SiO}_2$  層の上に他の層、例えば  $\text{TiO}_2$  の層を堆積させることも可能である。このような方法は、例えばヨーロッパ特許第 0230187 号明細書に記載されている。

【0026】 $\text{SiO}_x\text{Cy}$  又は  $\text{SiO}_x\text{Ny}$  を基にしたバリア層は非常に有効であって、屈折率をそれらの炭素又は窒素量に応じて調節することができるという利点を有する。 $\text{SiO}_2$  層のためと同じ堆積技術を、すなわち反応性陰極スパッタリング、プラズマ CVD によるもの又は周囲圧力下での熱分解(特に、ヨーロッパ特許第 0518755 号明細書に記載されたように  $\text{SiO}_x\text{Cy}$  の層の場合には  $\text{SiH}_4$  タイプとエチレンの前駆物質を利用して、フロートガラスの帯の上に切断前に直接、連続式に行うもの)、を使用することができる。

【0027】炭化物を基にしたバリア層は、上述のよう

に、特に比較的吸收性であり、従って高い光透過率を持つことが必須でないガラスの製造用に指定される。それらは、反応性スパッタリングにより、詳しく言えば $C_2H_2$ 又は $CH_4$ の存在下で、あるいは炭化物ターゲットからの非反応性スパッタリングにより、堆積（付着）させることができる。プラズマCVDによる堆積を選ぶこともできる。

【0028】機能性の金属層は、有利には銀の層である。その厚さは、7nmと13nmの間で選ぶことができ、特に、低照射率且つ高い光透過率（詳しく言えば少なくとも70〜80%の $T_1$ ）が、特にどちらかと言えば寒冷な国々のために要求される場合には、9nmと12nmの間で選ぶことができる。温暖な国々のどちらかと言うと建物のために設計された太陽光遮蔽反射ガラスが求められる場合には、銀層はもっと厚く選ぶことができ、例えば最高で20〜25nmまでの厚さにすることができる（このことから、ガラスの光透過率は紛れもなくより低くなり、特に60%より低くなる）。

【0029】機能性層の上に設けられる保護層は、有利には、金属性の層であるように、特にニオブNb、タンタルTa、チタンTi、クロムCrもしくはニッケルNi、又はこれらの金属のうちの少なくとも2種のものの合金、例えばニオブとタンタルの合金Nb/Ta、ニオブとクロムの合金Nb/Cr、タンタルとクロムの合金Ta/Cr、あるいはニッケル-クロム合金といったようなものから、選ばれる。それは、反応性スパッタリングによる堆積の場合に機能性層を保護するための「犠牲」層の標準の機能を維持する。このスパッタリングを酸化物を堆積させるため $O_2$ の存在下で行う場合には、犠牲層は実際上必要であって、好ましくは最高で2nmの厚さ、そして0.5〜1.5nm程度の厚さを有する。最終的な積重体において、それは必要と思われるだけ部分的に酸化される。このスパッタリングが酸化物を堆積させるため $N_2$ の存在下で行われる場合には、この保護層は絶対的に必要ではない。とは言え、それは好ましいものであり、実際に、下にある機能性層、特に銀の層には反応性の窒素との接触による劣化の危険があるということが分かっている。窒素の反応性は酸素のそれよりもわずかであるから、それは非常に薄くよく、詳しく言えば1nmに等しいかそれ未満でよい。最終の積重体において、それは必要と思われるだけ部分的に窒素化されていてもよい。

【0030】光の透過率を前もって低下させた太陽光遮蔽ガラスを製造することが所望される場合には、この保護層に補足的な機能、光の透過率の値を「制御する」という機能を付与することもできる。実際に、保護層の厚さを例えば8〜10nmの厚さに変更することは、光の透過率を例えば50%と60%の間で非常に精密に調整するのを可能にする。

【0031】機能性層の上の積重体の誘電材料の第二のコーティングは、30〜60nm、特に35〜45nmという、好ましい全幾何学的厚さを有する。

【0032】第一の態様は、堆積装置は、単純であるが積重体の堆積（付着）の速度に関してはそれほど良好でない窒化ケイ素又はアルミニウムの基礎材料から特に選ばれた、バリア層を有する積重体でない。

【0033】第二の態様は、積重体の最後の層のような、特に窒化ケイ素又はアルミニウムのバリア層、金属酸化物種の、特に酸化亜鉛ZnOの、高温での著しい構造的変化、特に結晶学オーダーの変化を受けやうく誘電材料の少なくとももう一つの層と組み合わされたバリア層を有する。この構成では、「外側」の層の窒化ケイ素がバリア層として完全に作用する。下にある1又は2以上の酸化物層は、非常に高い光透過率を得ようとする場合に光の透過率に有益な効果を及ぼす。

【0034】ZnOタイプの金属酸化物は高温で安定で且つ不活性であり、機能性層を劣化させず、そしてこれは、それらが事実上、曲げ加工、強化、あるいは再加熱する際にそれらの酸素原子を機能性層に拡散させないことを示すものである。

【0035】「プライマー（下塗り）」と呼ばれる下にあるコーティングは、本発明の状況においては、機能性層と直接接触し且つその付着を促進し、その下層との結合を増加させ、及び/又はその耐久性もしくはその光学的及び熱的性質を向上させるように設計される層である。

【0036】基礎材料としての金属酸化物は、積重体を不利な状況におく危険のある高温で、特に結晶学の観点から、構造的な変化を受けにくい。好ましくは、それは酸化亜鉛ZnOの層である。

【0037】上述のように、酸化亜鉛は、熱にさらされた場合に構造面で顕著な変化を受けず、とりわけそれは、酸素及びアルカリとの接触から保護され、そして更にそれは低照射率の銀タイプの機能性層に関して非常に有益な下塗り性又は湿潤性を有する。この酸化物の層は、光の透過率に関して積重体を不利にすることはなく、そのためそれは以前の場合におけるよりもはるかに厚く、詳しく言えば5〜50nm、好ましくは5〜40nm、より好ましくは15〜30nmの厚さで、製造することができる。その厚さの場合には、更にその下塗り機能に寄与して、誘電材料の第一のコーティングと組み合わされた積重体の光学的な特性を調整することができる。

【0038】基材上と、構造的な変化を受けにくい金属酸化物の層の下に構成成分を説明して、誘電材料の第一のコーティングを有する積重体の一般的な説明を完了する。

【0039】第一の態様は、屈折率が約2の、特にAlN又はSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の、支持層を形成することのみにあ

る。

【0040】第二の態様は、屈折率が2より小さい、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x$ 、 $\text{Cy}$ 、 $\text{SiO}_x$ 、 $\text{Ny}$ の材料の層の方を選ぶことにある。一つの有利な例は、屈折率がガラス基材に非常に似ていることから、 $\text{SiO}_2$ の層を有する。

【0041】第三の態様は、別の種類の安定な金属酸化物、すなわち高温で構造的に変化しないものを使用することにある。

【0042】選ばれた態様であることができる、機能性の金属層の下にある第一のコーティングの厚さは、機能性層の下の誘電性層の全体の光学的な厚さが積重体に光\*

ガラス/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  又は  $\text{AlN}$  /  $\text{ZnO}$  /  $\text{Ag/Nb/Si}_3\text{N}_4$ 、  
又は ガラス/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  /  $\text{ZnO}$  /  $\text{Ag/Nb/ZnO/Si}_3\text{N}_4$ 、  
又は ガラス/ $\text{SiO}_2$  又は  $\text{SiO}_x$  /  $\text{ZnO}$  /  $\text{Ag/Nb/ZnO/Si}_3\text{N}_4$  又は  $\text{AlN}$ 、  
又は ガラス/ $\text{SnO}_2$  /  $\text{ZnO}$  /  $\text{Ag/Nb/Si}_3\text{N}_4$ 。

【0045】本発明はまた、誘電体を基礎材料とする第一のコーティング上にそれ自身が配置された下にある下塗り又は潤滑コーティング（これは酸化物を基礎材料とすることができる）と誘電体を基礎材料とする第二のコーティング上に重ねられた上部の任意的な保護層との間に配置された、赤外領域の特性を有する、特に低輻射率を有する、少なくとも一つの層を有する薄い層の積重体を備えた透明基材、特にガラスの基材にも関する。この発明は、支持基材が曲げ加工又は強化の類の熱処理にかけられた場合に、上記積重体の特性、特に光学的及び機械的特性の変更を防止することにより、そしてそれは次の二つの特質を具えている。第一に、誘電体の基礎材料の第一のコーティングは、特に少なくとも10又は15nmの厚さで、アルカリイオン及び酸素の拡散に対する少なくとも一つのバリア層を有する。第二に、誘電体の基礎材料の第二のコーティングは、特に少なくとも10~15nm、好ましくは少なくとも20nmの厚さで、酸素の拡散に対する少なくとも一つのバリア層を有する。

【0046】これらのバリア層のそれぞれは、有利には下記の材料のうちの一つの基礎材料から選ばれる。

・ケイ素の化合物、すなわちケイ素の酸化物  $\text{SiO}_x$ 、 $\text{Ny}$ 、ケイ素の酸化物  $\text{SiO}_x$ 、 $\text{Cy}$ 、又は酸化ケイ素  $\text{SiO}_2$ 。

・窒化物、すなわち窒化ケイ素  $\text{Si}_3\text{N}_4$  及び窒化アルミニウム  $\text{AlN}$ 。

・炭化物、例として炭化クロム  $\text{CCr}$ 、炭化ケイ素  $\text{SiC}$ 、炭化チタン  $\text{TiC}$  又は炭化タンタル  $\text{TaC}$ 。

【0047】本発明のこの態様は、特に次の組み合わせ、すなわち

ガラス/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  /  $\text{Nb}$  /  $\text{Ag/Nb/Si}_3\text{N}_4$

により表され、そしてこれはプライマー層も金属性の層を有する保護層も使用する。更に、先に記載した層のうちの一部のように、これら二つの一番端のバリア層を具備し、そしてこれらのバリア層は、それらの熱処理時

\*学的特性を与えるように、詳しく言えば申し分のない測色特性を与えるようになるものである。このコーティングの全体の幾何学的厚さは、特に15~50nmとなるように選ぶことができる。第一のコーティングのバリア層が  $\text{SiO}_2$  である場合、 $\text{SiO}_2$  はガラスの屈折率に近い屈折率を持つので、厚さは明らかに非常に重要なことがある。

【0043】実例として、本発明の基準に従う層の積重体は次に掲げる種類のものでよい。

【0044】

に、下方の層についてはガラスのアルカリイオン、特に  $\text{Na}^+$  が拡散するのを、あるいは上方の層については酸素が拡散するのを防止する。これらの二つの成分  $\text{Na}^+$  と  $\text{O}_2$  は、機能性層を、特にそれが銀の機能性層である場合に、劣化させるようである。

【0048】本発明が、一つの金属機能性層だけでなくいくつかを有する積重体にやはり有利に應用することができるというのは、当然のことである。その場合、熱処理の際に層の集成体を酸化から保護するのに十分な数と厚さのバリア層を、特に第一に機能性層上に少なくとも一つの窒化ケイ素又は窒化アルミニウム層を設けることが必要である。そして光学的な性質を、特に光の透過率について、わずかに変更するためには、金属の機能性層の下に金属層のないことが必須である。

【0049】少なくとも、金属の単一の機能性層を有する積重体の場合に、良好な光学的及び熱的性能が得られる。本発明はまた、二重グレーディングで取り付けられると少なくとも74~80%、好ましくは少なくとも75~80%の高い  $\text{Ti}$  と、最高で0.07、好ましくは0.06以下、それどころか約0.05の低い輻射率を同時に示す、低輻射率で且つ非常に透明な、特に積重体のための支持基材を備えた、低輻射率で且つ非常に透明なガラスを得るのも可能にする。とは言いこれには非常に重要であり、すなわち特性は、積重体の支持基材を、堆積（付着）後に、約620℃以上に加熱することを伴うことがある曲げ加工、再加熱又は強化による熱処理にさらした場合にほとんどそのまま保持され（実際には向上もし）、そのような熱処理によるガラスの光透過率の変動はせいぜい2%であり、また輻射率の変動はせいぜい0.01であって、更に測色上の変化は、特に反射に関して、ほとんどない。

【0050】いくつかの利点から、在庫管理を容易にしそして、要求されるままに強化してもよくあるいは少なくとも機能性ガラスの生産を非常に素早く適合させるのを非常に容易にすることができる、強化されたガラ



ス及び未強化のガラスの製造にとって十分な各種のガラスのための層の単一の積重体(低輻射率又は太陽光遮蔽)が得られる。

【0051】建物の外面に例えば強化ガラスと非強化ガラスをこだわりなく組み込むこともでき、目ではその外面の光学的な見かけ全体にどのような不同も見つけないことができるであろう。購入者に光学的及び熱的な特性の一致していることを保証しながら購入者に強化するかどうかの判断を任せて、非強化のコーティングしたガラスを販売することも可能であろう。

【0052】従って、本発明によれば、曲げ加工され、再加熱されもしくは強化され、あるいはそうされていないガラスは完全に同等の性能を有する。

【0053】

【実施例】次に、図1に示した非限定の実例を参照して、本発明の詳細と有利な特徴を説明する。

【0054】全ての例において薄い層の連続の堆積は、磁場に支援される陰極スパッタリング技術により行われるが、層の厚さをうまく制御するのを可能にするこのほかの任意の技術を使って行うこともできる、ということが明記される。

【0055】薄い層の積重体を堆積させる基材は、サンゴバン・ピトラージュにより市販されるPlaniluxタイプの透明なソーダ石灰シリカガラスの基材である。

【0056】図1において、ガラス基材1の上に本発明による積重体を重ねる。すなわち、酸素とNa<sup>+</sup>イオンの拡散に対するバリヤ層2と下塗り層3から最終的に構成されるコーティング8、そして次に銀の低輻射率層4、「磁性」層とも呼ばれる保護層5、次いで最終的に再び、特に酸素のバリヤ層7を有する、誘電体基礎材料の第二のコーティング9を、連続して重ねる。この図は、非常に模式的なものであり、そして明示を目的として、図示した各材料の厚さを表してはいない。

【0057】以下に記載する例1〜4は本発明による例\*表

Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (2)
ZnO (3)
Ag (4)
Nb (5)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (7)

【0064】層の積重体でコーティングした例1の基材を、次に約620℃に加熱してからその後冷却することからなる熱処理にかけられる。

【0065】下記の表2は、熱処理の前と後の光の透過率T<sub>λ</sub>の値を百分率として示している。反射率R<sub>λ</sub>の

表

2

例1 (一体式の基材)

熱処理前

熱処理後

\*である。例5は、下記で明らかになるように比較例である。

【0058】【例1】この例は、二つのバリヤ層2、7の使用を説明するものであり、これらのバリヤ層は両方とも熱処理の場合に銀層4を「取り囲み」且つ「保護する」ためのSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>に基づくものである。

【0059】これは、下記の種類、すなわちガラス/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ag/Nb/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の積重体であって、酸化物のプライマー層3を使用している。

【0060】堆積装置は、基材1がその下を連続的に通過する適当な材料のターゲット表面を有する陰極を備えた少なくとも一つのスパッタリング室を含む。各層のための堆積条件は、以下に掲げる二つの例により推奨される。

・銀層4は、アルゴンの雰囲気中で8×10<sup>-3</sup> mbar (0.8 Pa)の圧力で銀のターゲット表面を使用して堆積させる。

・窒化ケイ素を基礎材料とする層2と7は、1%のホウ素をドーピングしたケイ素のターゲット表面を使用して、1.5×10<sup>-3</sup> mbar (0.15 Pa)の圧力で窒素雰囲気中での反応性スパッタリングにより堆積させる。

・ZnOの層であるプライマー層3は、亜鉛のターゲット表面を使用して、8×10<sup>-3</sup> mbar (0.8 Pa)の圧力で酸素の容積が約40%であるアルゴン/酸素の雰囲気中での反応性スパッタリングにより堆積させる。

・Nbの保護層5は、Nbのターゲット表面を使って、8×10<sup>-3</sup> mbar (0.8 Pa)の圧力でアルゴンの不活性雰囲気中でのスパッタリングにより堆積させる。

【0061】電位密度と基材の通過速度は、所望の厚さの層が得られるように調節される。

【0062】下記の表1は、厚さ3mmの基材を使用した例1の積重体の層の種類とそれらのナノメートルで表した厚さを示している。

【0063】

1

例1
20
20
10
1
40

値も、やはり百分率として、また表色系(L, a\*, b\*)における反射のa\*R, b\*Rの値も、無次元で、示されている。全ての測定は光源D<sub>65</sub>に関して行われる。輻射率εの値も無次元で示されている。

【0066】

15

Ti	85.2	83.8
Rt	4.3	4.1
a* (R)	4.3	6.8
b* (R)	-10.6	-10.6
$\varepsilon$	0.05	0.06

【0067】先の例1と正確に同じ積重体を使って別の例1aの実験を行った。唯一の違いは、この時には同じ性質であるが厚さが4mmの基材1の上にそれを堆積させたこと、この基材をその後厚さ4mmの透明ガラスの別の基材とともに、アルゴンの16mmの層を挿入して、二重グレージングングとして取り付けただけである。

【0068】次に掲げる表3は、第一にコーティングし\*

表 3

例1a (二重グレージングング)

	熱処理なし	熱処理後
Ti	77	76
Rt	12	11
a* (R)	1.2	2.3
b* (R)	-4.9	-4.8
$\varepsilon$	0.053	0.062

【0070】【例2】この例2は下記の積重体を使用する。

ガラス/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ag/Nb/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

従って、例1との唯一の違いは、Nbの保護層5とSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のバリヤ層7との間に「挿入」されたZnOの追\*

表 4

	例2
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (2)	20
ZnO (3)	10
Ag (4)	10
Nb (5)	1.5
ZnO (6)	5
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (7)	35

【0072】このような積重体を有する互いに完全に同一の2枚のコーティングした基材を、一方の基材は620℃に加熱してから冷却する熱処理を前もって行い、他方の基材はこの熱処理を行わずに、おのおの透明な厚さ4mmのガラスの基材とともに厚さ16mmのアルゴン★

表 5

例2 (二重グレージングング)

	熱処理なし	熱処理後
Ti	79	80
a* (R)	1.46	3.39
b* (R)	-3.94	-2.2
$\varepsilon$	0.05	0.046

【0074】【例3】この例は、次に示す積重体、すなわち

ガラス/SiO<sub>2</sub>/ZnO/Ag/Nb/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

\*た基材を加熱しない場合の二重グレージングングについて（「熱処理なし」の欄）、そして第二にコーティングした基材を取り付け前に熱処理にかける（620℃に加熱してから冷却する）場合の二重グレージングングについて、Ti、Rt、a\* (R)、b\* (R)及び $\varepsilon$ の特性を示している。

【0069】

表 3

例1a (二重グレージングング)

	熱処理なし	熱処理後
Ti	77	76
Rt	12	11
a* (R)	1.2	2.3
b* (R)	-4.9	-4.8
$\varepsilon$	0.053	0.062

\*加の層6があることである。このZnOの層は、銀層4の下でプライマー層と呼ばれるZnO層3と同一のやり方で堆積させる（先に説明した堆積条件を参照）。透明ガラスの基材1は4mmの厚さである。各層のナノメートルで表した厚さを下記の表4に示す。

【0071】

表 4

	例2
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (2)	20
ZnO (3)	10
Ag (4)	10
Nb (5)	1.5
ZnO (6)	5
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (7)	35

★の層を挟んで二重グレージングングとしてはめ込む。下記の表5は、この二重グレージングングについてのTi、a\* (R)、b\* (R)及び $\varepsilon$ の値を示している。

【0073】

表 5

例2 (二重グレージングング)

	熱処理なし	熱処理後
Ti	79	80
a* (R)	1.46	3.39
b* (R)	-3.94	-2.2
$\varepsilon$	0.05	0.046

でSiO<sub>2</sub>の第一のバリヤ層2を使用する。

【0075】このSiO<sub>2</sub>層は、アルゴン/O<sub>2</sub>混合物の存在下でアルミニウムをドーブした反応性スパッタリングによりアルミニウムをドーブしたケイ素のターゲット

ト表面から堆積させる。このほかの層は前と同じように堆積させる。積重体の層の厚さを下記の表6にナノメー

\*トルの単位で示す。

【0076】

表 6

	例3
SiO <sub>2</sub> (2)	40
ZnO (3)	40
Ag (4)	10
Nb (5)	1.5
ZnO (6)	5
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (7)	35

【0077】次に、二重グレージングとしてはめ込む同じはめ込み作業を、コーティングした基材の熱処理を行った場合及び行わなかった場合について実施する。加熱は、単純にここでは630℃に昇温した。下記の表7

※は、これらの二つの場合におけるT<sub>L</sub>、a\* (R)、b\* (R)及びεの値を示している。

【0078】

表 7

例3 (二重グレージング)

	熱処理なし	熱処理後
T <sub>L</sub>	76	77
a* (R)	-0.82	-0.24
b* (R)	-2.49	-2.12
ε	0.059	0.045

【0079】〔例4〕この例4は次の積重体を使用する。

ガラス/SnO<sub>2</sub>/ZnO/Ag/Nb/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

【0080】表面のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>バリヤ層を除いて、この積重体は標準の積重体と似ていて、陰極スパッタリングにより形成される低輻射率の層においてよく知られている材料、特に一番普通の誘電材料であるSnO<sub>2</sub>を使用する。

【0081】腐食に対する、殊に熱処理中の腐食に対する、良好な性能を得るために、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>タイプの二つ★

★のバリヤ層を必要としあるいはそれらを有するべきである(ヨーロッパ特許出願公開第0567735号明細書の例参照)かあるいは機能性層の両側に少なくとも二つの金属犠牲層を必要としあるいはそれらを有するべきである(例えばヨーロッパ特許出願公開第0229921号明細書参照)従来技術とは異なり、思いも寄らないことに、ここでは積重体の安定性を保証するのに一方も他方も利用しない。結果を表8に示す。

表 8

例4 (二重グレージング)

	熱処理なし	熱処理後
T <sub>L</sub>	74	74
a* (R)	+0.5	+0.8
b* (R)	-5.9	-5.6
ε	0.06	0.05

【0083】これらの結果は、製造するのが非常に容易な製品で得られた。次に層の厚さをナノメートルの単位で示す。

SnO <sub>2</sub> (2)	10
ZnO (3)	30
Ag (4)	10
Nb (5)	1.5
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (7)	40

これらの結果は、例5に見られる積重体のそれらと比較すると全体として非常に驚くべきものである。

【0084】〔比較例5〕この比較例は、サンゴバン・ビトラージュによりPLANITHERMの商品名で

市販されているタイプの銀層を有する積重体を使用する。それは、例4におけるように、下層のために誘電性コーティングとしての酸化スズの層を使用し、銀層4のために、銀層4の両側でかなりの厚さのニッケルクロム合金の層を使用する。基材は4mmの厚さである。銀層は前のように堆積させる。酸化スズSnO<sub>2</sub>は、既知の方法で、反応性スパッタリングによりN<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>の雰囲気中でスズのターゲット表面から堆積させる。NiCr層は、不活性雰囲気中でスパッタリングによりNi/Crのターゲット表面から堆積させる。この積重体は下記の表9に示す。厚さは常にナノメートルで示される。

【0085】

表 9

	比較例 5
SnO <sub>2</sub>	35
NiCr	3
Ag	9~10
NiCr	6
SnO <sub>2</sub>	35

【0086】下記の表10は、630℃に昇温し次いで冷却する熱処理にかけ、あるいは熱処理にかけなかった、二重グレー징ングと同じやり方でめ込んだこの積\*

\* 重体のコーティングした基材についての、先の表3と同じデータを示している。

【0087】

表 10

比較例 5 (二重グレージング)	
熱処理なし	熱処理後
6 1	7 3
1 1	1 1
4. 1	-0. 2 6
-1. 6	-1. 7 3
0. 0 8	0. 0 8

【0088】これらの結果に鑑みて、いろいろな注解を行うことができる。表2、3、5、7及び8では、本発明の積重体は、光の透過率 T<sub>l</sub> が著しく変化することなく（せいぜい2%の変動）、輻射率が著しく変化することなく（せいぜい0.01の変動）、620、630又は640℃程度の加熱に耐えることになることが分かる。熱処理は、基材の「層側」の反射光の測色特性に有意の影響を及ぼさない。これに関しては、640℃は特別に高い温度であり、ガラスの強化は通常約615~620℃で行われることを強調することができる。従って、ガラスのための標準的な強化炉により行われる加熱で軽微な事故が起きた場合に工業的な状況において重要である「安全率」を保証することができる。

【0089】本発明の例1~4では、ガラスが強化されようとして強化されなかつと、求められる性能レベルを、特に輻射率を調節することができ、誘電材料の第一のコーティングとプライマー層の組成を選ぶことがこの性能を最適化するのに重要になる、ということが分かる。

【0090】例えば、酸化物に基づくプライマー層を使用する例1の基材は、強化前に二重グレー징ングで取り付けた場合に0.053の輻射率を有することができる（表3）。

【0091】二つのZnO層を使用する例2は、非常に良好な輻射性能を有するが、熱処理後に二重グレー징ングについて80%の目標に達するT<sub>l</sub>の値も持ち、優れたものである（表5参照）。

【0092】本発明の例は、一般に、熱処理の場合に輻射率が非常にわずかに、しかし「よい意味において」すなわち減少するという意味において変化し、それは銀層がそれらの品質を失わないことを示しており、それどころかこれは時として大変に有利であり且つ驚くべきこと

20 である。

【0093】先に記載したように、本発明の例の測色は、熱処理をしてもしなくても非常に満足なものであり、例3に関して見られるようにa\*とb\*の非常に小さい値により非常に中性の反射光が証明されている（表8参照）。

【0094】本発明の例2と3が共通に等しく有する十分驚くべき特質は、それらの光透過率が熱処理の場合において非常にわずかに、しかしここでもやはり「よい意味において」すなわち増加するという意味において変化し、その一方それらは両方とも酸化物のプライマー層を使用することである。

【0095】最後に、比較例5は、銀層を酸化を受けやすい金属層で保護する低輻射率の積重体を「強化可能」にすることにある解決策の限界を示しており、熱的性能をこうして保てば、それは光学的特性に関しては同じにならず、熱処理をしない場合とした場合のT<sub>l</sub>の差は10ポイントより大きく（表10参照）、これは恐らくは、銀層の両側のNi/Cr層の酸化のためであり、またa\* (R)の値がかなり変動する。

【0096】更に、バリヤ層2、7と銀層4との間に酸化物の「挿入」層を堆積（付着）させることを選ぶ場合には、これらを熱処理がそれらの構造に影響を及ぼすことがないように選ぶことが重要である、ということが注目された。例えば、本発明の例1~4は銀層の下で、またことによっては銀層の上で、ZnO層を使用する。発明者らは、それは、堆積させると、少なくとも一部分が結晶化すること、そしてそれは620℃又は640℃に加熱した場合にこの結晶状態を本質的に保持することを確かめた。

【0097】無定形の状態で堆積されそして加熱された

50

場合にそのままであるという特別の特徴を有する酸化物を選ぶことも、賢明であろう。他方で、発明者らは、例 1 と同様の試みを、 $ZnO$  層 3 を比較例 5 と同じように堆積させた  $SnO_2$  層 3 と取り替えて行った。 $SiO_2$  層より上の銀層の性質は熱処理後に有意に劣化したことが注目される。奇妙なことに、これは、実際のところかなりの加熱を受けて  $SnO_2$  の結晶構造が特に構造的に変化したためかもしれない。同じ  $SnO_2$  が  $ZnO$  の層により銀から隔てられているだけの例 4 の結果は、全く驚くべきほどである。

【0098】以上から明らかなように、本発明の基材を少なくとも 1 枚取り入れた、多重の、特に二重の、低輻射率又は太陽光遮蔽グレーシングも本発明の範囲内である。また、本発明の基材を少なくとも 1 枚取り入れており、そして太陽光遮蔽用であるか、あるいは加熱用の場合

に金属層のための母線を有する積層ガラスも、本発明の範囲内である。

【図面の簡単な説明】

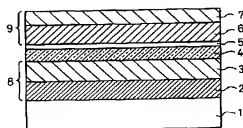
【図 1】本発明の態様を説明するための図である。

【符号の説明】

- 1…基材
- 2…バリア層
- 3…プライマ層
- 4…低輻射率層
- 5…保護層
- 6…追加の層
- 7…バリア層
- 8…第一のコーティング
- 9…第二のコーティング

10

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 23 C 14/06

識別記号

序内整理番号

F 1

C 23 C 14/06

技術表示箇所

N